

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 211**

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00	(2011.01) B32B 27/30	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01) B32B 27/32	(2006.01)
C09D 123/08	(2006.01) B32B 27/34	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01) B32B 27/36	(2006.01)
B32B 7/12	(2006.01) C08K 3/22	(2006.01)
B32B 27/00	(2006.01) C08L 51/06	(2006.01)
B32B 27/08	(2006.01) C08L 83/04	(2006.01)
B32B 27/18	(2006.01)	
B32B 27/20	(2006.01)	
B32B 27/22	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2016** **PCT/IB2016/057919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017** **WO17109741**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2016** **E 16836094 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022** **EP 3393967**

54 Título: **Composición polimérica antimicrobiana**

30 Prioridad:

23.12.2015 IT UB20159175

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2022

73 Titular/es:

MATERIE PLASTICHE PISANE S.R.L. (100.0%)
Via della Vecchia Stazione 1
56031 Bientina (Pisa), IT

72 Inventor/es:

CORSI, LEOPOLDO;
LOMBARDI, LUCA y
RUZZANTE, MARCO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 913 211 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición polimérica antimicrobiana

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un material polimérico antimicrobiano que contiene dióxido de titanio y un aceite de silicona y a su uso en la producción de artículos antimicrobianos hechos de material plástico, en particular películas antimicrobianas para su uso en las industrias alimentaria y sanitaria.

10 Estado de la técnica

Los materiales plásticos representan uno de los materiales de envasado por excelencia, ya que su gran aptitud para el moldeo los hace muy adecuados para ser transformados en productos de casi todas las formas y tamaños.

15 La función principal de los envases es contener y proteger los productos y mercancías que contienen, a fin de permitir su manipulación y suministro del fabricante al consumidor.

20 Sin embargo, como respuesta a las demandas del mercado, la función principal de los envases, sustancialmente pasiva, se asocia cada vez más a menudo con funciones secundarias, que hacen que los materiales que componen el envase sean activos.

25 En la industria alimentaria, por ejemplo, los distribuidores y minoristas demandan productos que permanezcan frescos y microbiológicamente seguros durante largos períodos de tiempo. Dado que los microorganismos pueden proliferar en las superficies de los materiales plásticos, los materiales de envasado activos que incorporan funciones antimicrobianas pueden responder eficazmente a esta demanda.

30 Por esta razón, recientemente se ha estudiado la posibilidad de fabricar materiales plásticos compuestos con un relleno de dióxido de titanio nanométrico y que contengan partículas de silicato en nanocapas (Katbab P. et al., e-Polymers 2014; 14(1): 43-55).

El dióxido de titanio es una especie química fotocatalítica que tiene diversas ventajas: tiene una alta eficiencia en fotocatálisis, no es tóxico y está disponible en el mercado a un costo moderado.

35 El efecto bactericida y viricida del dióxido de titanio, debido a su acción fotocatalítica, se obtiene a través de la formación de especies reactivas de oxígeno generadas por la absorción, por dióxido de titanio, de la radiación a una longitud de onda determinada. Las paredes celulares de los virus y bacterias se descomponen cuando entran en contacto con las especies reactivas que se han formado como resultado de la fotocatálisis gracias al dióxido de titanio.

40 Sin embargo, para ejercer su acción fotocatalítica, el dióxido de titanio debe absorber la radiación ultravioleta (UV) procedente de la radiación solar, de la que forma sólo una pequeña parte, o de una fuente artificial de radiación con una longitud de onda adecuada.

45 Además, cuando se añade a los materiales plásticos transparentes, el dióxido de titanio, que normalmente se presenta como un sólido blanco, puede comprometer sus características ópticas, en particular la transparencia y el color, si se somete a procesos de degradación durante el procesamiento del material plástico que comprende aditivos.

50 Las características ópticas son particularmente importantes para los materiales plásticos destinados al uso en la fabricación de envases transparentes, tales como, por ejemplo, las películas utilizadas en la industria alimentaria. WO2007/144577, por ejemplo, describe composiciones poliméricas que comprenden dióxido de titanio adecuado para producir películas con buenas propiedades ópticas utilizadas para el envasado de alimentos.

55 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un material polimérico que tiene una actividad antimicrobiana asociada con buenas características ópticas, que puede utilizarse para fabricar artículos de diferentes formas y tamaños, en particular películas.

Síntesis de la invención

60 En un primer aspecto, la presente invención se relaciona con una composición que comprende al menos un polímero termoplástico, dióxido de titanio y al menos un aceite de silicona que tiene las características siguientes:

- densidad comprendida en el rango de 0,800-0,960 g/cm³; y
- viscosidad rotacional comprendida en el rango de 280-460 cP; y
- exhibe al menos una forma cristalina que tiene una temperatura de fusión comprendida entre -55° y -25°C.

65

En un aspecto adicional, la presente invención se relaciona con el uso de dicha composición para la producción de artículos antimicrobianos hechos de material plástico, obtenidos por moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformado, moldeo por soplado y moldeo por soplado y estiramiento, preferentemente para la producción de películas.

En un aspecto adicional, la presente invención se relaciona con un artículo antimicrobiano hecho de material plástico, preferentemente una película polimérica antimicrobiana, que comprende la composición de acuerdo con la presente invención, en donde dicho artículo puede ser obtenido por moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformado, moldeo por soplado y moldeo por soplado y estiramiento.

Breve descripción de las figuras

A continuación se describirá la invención en detalle, también con referencia a las Figuras 1 y 2, que muestran:

Figura 1: Espectros de FT-IR de las muestras producidas en los Ejemplos 3 y 4, en comparación con el espectro de TiO_2 y de una película de LLDPE;

Figura 2: Espectros de FT-IR de la película en los ejemplos 7-12, y, a modo de comparación, el espectro del dióxido de titanio y el espectro de un LLDPE monocapa.

Descripción detallada de la invención

En la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas, los porcentajes se entenderán expresados en peso, a menos que se especifique otra cosa. En la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas, el término "antimicrobiano" se refiere a una sustancia, composición o artículo que tiene actividad bactericida y/o viricida.

En la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas, el "aceite de silicona" se refiere a un polisiloxano que tiene grupos laterales orgánicos unidos al silicio de la cadena principal de silicio-oxígeno.

En un primer aspecto, la presente invención se relaciona con una composición, preferentemente una composición antimicrobiana, que comprende al menos un polímero termoplástico, dióxido de titanio y al menos un aceite de silicona que tiene las características siguientes:

- densidad comprendida en el rango de 0,800-0,960 g/cm³, preferentemente 0,850 - 0,950 g/cm³; y
- viscosidad rotacional comprendida en el rango de 280-460 cP, preferentemente 320 - 400 cP; y
- exhibe al menos una forma cristalina que tiene una temperatura de fusión comprendida entre -55° y -25°C, preferentemente comprendida entre -55° y -30°C.

El al menos un polímero termoplástico utilizable para la producción de la composición de acuerdo con la invención puede ser seleccionado entre polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, ácido poliláctico, poliamidas y sus mezclas. Preferentemente, el al menos un polímero termoplástico puede ser seleccionado entre HDPE, LDPE, LLDPE y sus mezclas.

De acuerdo con una variante de realización, el al menos un polímero termoplástico puede ser LLDPE. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) puede ser un copolímero de etileno con porcentajes variables de alquenos lineales C4-C8.

De acuerdo con una variante de realización, la composición de la invención puede comprender aproximadamente 60,0-98,0% en peso de al menos un polímero termoplástico según lo descrito anteriormente, preferentemente aproximadamente 75,0-96,0% en peso, más preferentemente aproximadamente 78,0-95,0% en peso.

La composición de acuerdo con la invención comprende además dióxido de titanio, preferentemente en forma de anatasa o mezclas de rutilo/anatasa, como agente antimicrobiano.

Las partículas primarias de dióxido de titanio pueden tener un diámetro inferior a aproximadamente 1,0 μm , preferentemente inferior o igual a aproximadamente 150 nm, estando preferentemente comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 100 nm, más preferentemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30 nm. La elección del diámetro de las partículas de dióxido de titanio presentes en la composición de la invención depende del espesor del artículo que se pretende hacer: en el caso de una película polimérica antimicrobiana, por ejemplo, las partículas sólidas deberían tener preferentemente dimensiones de modo que no sean visibles en la película. Además, el uso de dióxido de titanio de dimensiones nanométricas tiene la ventaja adicional de aumentar el área superficial del material y, por consiguiente, su superficie activa durante la fotocatalisis.

De acuerdo con una variante de realización, la composición de la invención puede comprender aproximadamente 1-20% en peso de dióxido de titanio, preferentemente aproximadamente 2,0-14,0% en peso, más preferentemente aproximadamente 5-12% en peso.

- 5 La composición de la invención comprende además al menos un aceite de silicona. De acuerdo con una realización, la composición de la invención puede comprender aproximadamente 0,01-1,5% en peso, preferentemente aproximadamente 0,05 - 1,0% en peso, más preferentemente aproximadamente 0,1 - 1,0%, incluso más preferentemente aproximadamente 0,2 - 0,8% de al menos un aceite de silicona.
- 10 La concentración de aceite de silicona que puede añadirse a la composición de acuerdo con la invención es en función de la viscosidad del aceite. En una realización, la cantidad de al menos un aceite de silicona puede estar presente en la composición de acuerdo con la invención en los valores mostrados a continuación:

viscosidad del aceite (cP)	conc. de aceite en la composición (% en peso)
10 - 50	0,5 - 1,5
50 - 350	0,25 - 1,0
350 - 600	0,1 - 0,5
> 600	0,01 - 0,2

- 15 De acuerdo con la presente invención, el al menos un aceite es al menos un aceite de silicona que tiene todas las características fisicoquímicas siguientes:

- densidad comprendida en el rango de aproximadamente 0,800-0,960 g/cm³, preferentemente aproximadamente 0,850 - 0,950 g/cm³; y
- 20 - viscosidad rotacional comprendida en el rango de aproximadamente 280-460 cP, preferentemente aproximadamente 320-400 cP; y
- exhibe al menos una forma cristalina que tiene una temperatura de fusión comprendida entre aproximadamente -55° y -25°C, preferentemente comprendida entre aproximadamente -50° y -30°C. Preferentemente, el al menos un aceite de silicona puede tener dos formas cristalinas que tienen un punto de fusión comprendido en los rangos indicados anteriormente.

- El Solicitante ha descubierto sorprendentemente que la presencia del al menos un aceite de silicona que tiene las características descritas anteriormente conduce a un aumento de la actividad antimicrobiana de la composición de acuerdo con la invención, donde la concentración de dióxido de titanio es igual.

- 30 Además, las características ópticas de la composición mejoran enormemente por la presencia del al menos un aceite de silicona. De hecho, la composición de acuerdo con la invención parece un sólido blanco que, cuando se utiliza para la producción de películas, permite la obtención de películas transparentes. La posibilidad de obtener películas poliméricas antimicrobianas transparentes responde no sólo a las demandas del mercado, sino que también tiene una
- 35 ventaja tecnológica en comparación con las películas opacas: la transparencia del material favorece de hecho la penetración de la luz a través del mismo, aumentando así el rendimiento de fotoactivación del dióxido de titanio.

- El Solicitante ha descubierto sorprendentemente que la presencia de aceite de silicona, en la composición de la invención causa un cambio en la banda de fotoactivación de UV de dióxido de titanio a longitudes de ondas visibles. Este cambio tiene la ventaja de hacer posible la activación del dióxido de titanio, y así la activación de sus propiedades antimicrobianas, por irradiación de la composición con luz visible. Puesto que la luz visible representa una porción significativa del espectro solar, es por ende posible activar la composición de acuerdo con la invención también utilizando luz solar, sin necesidad de recurrir a fuentes de luz artificial.

- 45 De acuerdo con una variante de realización adicional y preferida, la composición de acuerdo con la invención puede comprender además aproximadamente 1-15%, preferentemente aproximadamente 2-10% de al menos un agente compatibilizante seleccionado entre poliolefinas funcionalizadas con anhídrido maleico, poliolefinas funcionalizadas con anhídrido maleico y al menos un éster de anhídrido maleico de alto punto de ebullición, copolímeros acrílicos, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y sus mezclas.

- 50 Entre los polímeros acrílicos, se prefieren los polimetilacrilatos, polimetilmetacrilatos, polietilacrilatos, polibutilacrilatos y sus mezclas como agentes compatibilizantes en la composición de acuerdo con la invención.

- De acuerdo con una variante preferida, el al menos un agente compatibilizante puede ser seleccionado entre poliolefinas funcionalizadas con anhídrido maleico, poliolefinas funcionalizadas con anhídrido maleico y al menos un éster de anhídrido maleico de alto punto de ebullición y sus mezclas.

- En la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas, la expresión "poliolefina funcionalizada" se refiere a una poliolefina en la que las cadenas laterales polares que comprenden anhídrido maleico, anhídrido maleico y al menos

un éster de anhídrido maleico de alto punto de ebullición y sus mezclas se injertan en la cadena principal de poliolefinas.

De acuerdo con una realización, la poliolefina funcionalizada puede ser seleccionada entre HDPE, LDPE y LLDPE funcionalizados y sus mezclas. Para favorecer la compatibilización entre el polímero termoplástico y los otros componentes de la composición de acuerdo con la invención, la poliolefina funcionalizada puede preferentemente tener propiedades fisicoquímicas que son idénticas o similares a las del polímero termoplástico presente en la composición de acuerdo con la invención.

La poliolefina funcionalizada puede comprender un éster de anhídrido maleico de alto punto de ebullición, en donde dicho éster tiene una temperatura de ebullición superior a 150°C y puede preferentemente seleccionarse entre mono- y diésteres de anhídrido maleico con monoalcoholes C1-C4 lineales o ramificados.

El grado de funcionalización de la poliolefina funcionalizada puede estar generalmente comprendido entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 1%. El al menos un agente compatibilizante que se puede utilizar para la producción de la composición de acuerdo con la invención está comercialmente disponible y puede obtenerse, por ejemplo, según lo descrito en la solicitud de patente WO99/35172. De acuerdo con una realización, el al menos un agente compatibilizante puede tener un Índice de fluidez (190°C; 2,16 Kg) comprendido en el rango de aproximadamente 1-40 g/10 min., preferentemente aproximadamente 1-10 g/10 min.

Con el fin de ampliar y reforzar la acción antimicrobiana del dióxido de titanio, de acuerdo con una variante de realización adicional, la composición de la invención puede también comprender aproximadamente 0,5 - 3% de al menos un agente antimicrobiano, antibacteriano o antiviral adicional, distinto del dióxido de titanio, tal como, por ejemplo, ácido benzoico.

La composición de acuerdo con la invención es generalmente producida en forma de un lote maestro, es decir en forma de pellets, por medio de un proceso de mezcla con los componentes en estado fundido (mezcla de material fundido), utilizando un equipo conocido per se en la técnica, por ejemplo utilizando una extrusora de doble husillo.

Las propiedades antimicrobianas de la composición de acuerdo con la invención hacen posible que dicha composición sea utilizada ventajosamente para la producción de artículos hechos de material plástico con propiedades antimicrobianas, que a su vez puede tener aplicación en todos los sectores en los que las propiedades antimicrobianas del material son particularmente ventajosas (alimentos, industrias médicas, etc.).

En un aspecto adicional, la presente invención se relaciona con el uso de la composición de acuerdo con la invención para la producción de artículos antimicrobianos hechos de material plástico, preferentemente material termoplástico, preferentemente por moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformado, moldeo por soplado y moldeo por soplado y estiramiento, preferentemente para la producción de películas. Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención se relaciona con un artículo antimicrobiano hecho de material plástico, preferentemente material termoplástico, que comprende la composición de acuerdo con la invención, en donde dicho artículo puede ser obtenido por moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformado, moldeo por soplado y moldeo por soplado y estiramiento.

Dicho artículo puede ser, por ejemplo, envases, es decir, un artículo hecho de material plástico, preferentemente material termoplástico, diseñado para contener productos (de materias primas a productos acabados), protegerlos, permitir su manipulación y su suministro del fabricante al consumidor o usuario, y asegurar su presentación, o bien un artículo desechable, también hecho de material plástico, preferentemente termoplástico, utilizado para el mismo propósito. Ejemplos de tales artículos son bandejas, envases, platos, vasos, tazas, cubiertos, botellas, recipientes, películas, etc.

Dichos artículos antimicrobianos hechos de material plástico pueden ser productos que utilicen equipos conocidos, mediante un proceso que comprende;

- mezclar cantidades variables de la composición de acuerdo con la invención con al menos un polímero termoplástico, para obtener una mezcla; y

- formar dicha mezcla, preferentemente por moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformado, moldeo por soplado y moldeo por soplado y estiramiento.

De acuerdo con una variante de la realización, la composición de la invención puede ser utilizada para la producción de películas poliméricas antimicrobianas, en particular para la producción de películas poliméricas antimicrobianas multicapa. De acuerdo con otra variante, la composición de la invención puede ser utilizada para la producción de películas poliméricas antimicrobianas termocontraíbles o termoestirables.

De acuerdo con otra variante, la composición de la invención puede ser utilizada para la producción de películas poliméricas antimicrobianas orientadas, preferentemente películas poliméricas antimicrobianas biorientadas.

En otro aspecto, la presente invención se relaciona, por lo tanto, con una película polimérica antimicrobiana que comprende la composición de acuerdo con la presente invención.

En una realización, dicha película polimérica antimicrobiana puede comprender:

(a) aproximadamente 15-70% en peso, preferentemente aproximadamente 20-60% en peso, de la composición de acuerdo con la invención según lo descrito anteriormente; y
(b) aproximadamente 30-85% en peso, preferentemente aproximadamente 40-80% en peso, de al menos un polímero termoplástico seleccionado entre polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, ácido poliláctico, poliamidas y mezclas de los mismos, preferentemente seleccionado entre HDPE, LDPE, LLDPE y sus mezclas. Más preferentemente, dicho polímero termoplástico puede ser LLDPE. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) puede ser un copolímero de etileno con porcentajes variables de alquenos lineales C4-C8.

En otra realización, el polímero termoplástico (b) puede consistir en el mismo material polimérico utilizado para la preparación de la composición de acuerdo con la invención.

El espesor de la película polimérica antimicrobiana de acuerdo con la invención varía de acuerdo con la aplicación final de la película en sí. De acuerdo con una variante, la película polimérica antimicrobiana puede tener un espesor total $\geq$ aproximadamente 3 μm , preferentemente dicho espesor está comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 μm , más preferentemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 35 μm .

La película polimérica antimicrobiana de acuerdo con la invención puede ser una película monocapa o, preferentemente, una película multicapa.

De acuerdo con una realización, la película polimérica antimicrobiana se presenta como una película multicapa que comprende al menos una capa (i) que comprende la composición de acuerdo con la invención y al menos una capa (ii) que comprende un polímero termoplástico unido a dicha capa (i).

De acuerdo con una variante, la al menos una capa (i) puede comprender:

(a) aproximadamente 15-70% en peso, preferentemente aproximadamente 20-60% en peso, de la composición de acuerdo con la invención según lo descrito anteriormente; y
(b) aproximadamente 30-85% en peso, preferentemente aproximadamente 40-80% en peso, de al menos un polímero termoplástico seleccionado entre polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, ácido poliláctico, poliamidas y mezclas de los mismos, preferentemente seleccionado entre HDPE, LDPE, LLDPE y sus mezclas. Más preferentemente, dicho polímero termoplástico puede ser LLDPE. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) puede ser un copolímero de etileno con porcentajes variables de alquenos lineales C4-C8.

De acuerdo con otra variante, la al menos una capa (ii) puede comprender al menos un polímero termoplástico seleccionado entre polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, ácido poliláctico, poliamidas y mezclas de los mismos, preferentemente seleccionado entre HDPE, LDPE, LLDPE y sus mezclas, más preferentemente, dicho polímero termoplástico puede ser LLDPE. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) puede ser un copolímero de etileno con porcentajes variables de alquenos lineales C4-C8.

La naturaleza química y las características fisicoquímicas del polímero termoplástico que forma la capa (ii) dependen de la aplicación final de la película.

La película polimérica antimicrobiana multicapa de la invención puede comprender un número de capas que varía de acuerdo con la aplicación final de la película. De acuerdo con una variante, el número de capas puede estar comprendido entre 2 y 20.

El espesor de la película polimérica antimicrobiana multicapa de acuerdo con la invención varía de acuerdo con la aplicación final de la película en sí. De acuerdo con una variante, la película polimérica antimicrobiana multicapa puede tener un espesor total $\geq$ a aproximadamente 5 μm , preferentemente dicho espesor está comprendido entre aproximadamente 10 y 50 μm , más preferentemente entre aproximadamente 15 y 40 μm .

Además, en la película polimérica antimicrobiana multicapa el espesor de la capa (i) que comprende la composición de acuerdo con la invención puede variar de aproximadamente 5 a 50%, preferentemente de aproximadamente 10 a 30%, en relación con el espesor total de la película.

De acuerdo con una realización, la película polimérica antimicrobiana multicapa según lo descrito anteriormente puede tener una estructura del tipo A/B/C, en donde la capa (i) que comprende la composición de acuerdo con la invención

puede ser independientemente seleccionada entre la capa A, la capa B y la capa C. Por lo tanto, la composición de acuerdo con la invención puede estar contenida en al menos una de las capas A, B o C. En una primera variante, la capa (i) que comprende la composición de acuerdo con la invención puede ser independientemente seleccionada entre la capa A y la capa C. De acuerdo con esta variante, la composición de acuerdo con la invención está contenida en al menos una de las capas exteriores de la película multicapa.

El espesor de la película polimérica antimicrobiana multicapa que tiene una estructura A/B/C varía de acuerdo con la aplicación final de la película en sí. De acuerdo con una variante, dicha película polimérica antimicrobiana multicapa con estructura del tipo A/B/C puede tener un espesor total de la película entre aproximadamente 5 y 50 μm , preferentemente dicho espesor puede estar comprendido entre aproximadamente 15 y 40 μm .

En la película polimérica antimicrobiana multicapa que tiene una estructura A/B/C, el espesor de la capa A puede ser igual al espesor de la capa C.

Además, en la película polimérica antimicrobiana multicapa que tiene una estructura A/B/C, el espesor de la capa interior B puede estar comprendido entre aproximadamente 30 y aproximadamente 80%, preferentemente entre aproximadamente 45 y aproximadamente 70%, en relación con el espesor total de la película.

La película polimérica antimicrobiana de acuerdo con la invención - monocapa o multicapa - puede ser producida por medio de técnicas y equipos conocidos, por ejemplo por extrusión a través de una matriz de película plana o de película soplada. La película polimérica antimicrobiana puede comprender además aditivos orgánicos o inorgánicos, conocidos per se en la técnica, tales como lubricantes, promotores de adhesión y/o plastificantes, para optimizar el proceso de producción de la película misma o las características tecnológicas de la misma.

En otro aspecto, la presente invención se relaciona con el uso de una película polimérica antimicrobiana según lo descrito anteriormente.

La película polimérica antimicrobiana de la invención puede tener aplicación en todos los sectores en los que las propiedades antimicrobianas del material puedan ser útiles. Por lo tanto, puede utilizarse ventajosamente como material de envasado en el sector alimentario, con el fin de preservar la frescura de los alimentos impidiendo y frenando la proliferación bacteriana.

Una ventaja adicional de la película polimérica antimicrobiana de acuerdo con la invención consiste en el hecho de que la película no libera el aceite de silicona y/o el dióxido de titanio cuando es sometida a una prueba de lixiviación según lo indicado más adelante, utilizando los líquidos simuladores que se emplean normalmente en las pruebas para verificar la idoneidad de los materiales poliméricos para el contacto con los alimentos.

También en su realización que comprende una poliolefina funcionalizada según lo descrito anteriormente como al menos un agente compatibilizante, se ha comprobado que la película polimérica antimicrobiana no libera anhídrido maleico en las condiciones de prueba utilizadas.

O bien, puede tener aplicación como material de cobertura, por ejemplo en el sector sanitario, para envolver objetos que se pretende preservar de la proliferación bacteriana, como, por ejemplo, los componentes de las unidades dentales utilizadas en clínicas odontológicas.

La presente invención se relaciona además con el uso de la película polimérica antimicrobiana descrita anteriormente en la industria alimentaria o sanitaria.

La presente invención presente es ilustrada además por medio de ejemplos, que tienen un propósito ilustrativo no limitante.

Métodos de medición

Dimensiones de las partículas primarias de dióxido de titanio: dispersión dinámica de la luz;

Densidad del aceite de silicona: balanza densimétrica (temp. 25°C);

Viscosidad rotacional del aceite de silicona: Viscosímetro de Brookfield con husillo S62 y velocidad 60rpm, temp. 25°C;

Grado de funcionalización de poliolefina funcionalizada: Análisis elemental de CHN;

Punto de fusión del aceite de silicona: calorimetría diferencial de barrido (DSC). Primer calentamiento: de -90° a 30°C a una velocidad de 20°C/min. en nitrógeno. Enfriamiento de 30° a -90°C a una velocidad de 20°C/min. en nitrógeno. Segundo calentamiento de -90° a 30°C a una velocidad de 20°C/min. en nitrógeno. La determinación de los puntos de fusión se realiza durante el segundo calentamiento.

Actividad antibacteriana: Norma ISO 27447:2009

Prueba de migración de anhídrido maleico y titanio: Reg. (EU) 10/2011. Prueba de migración general: Reg. (EU) 10/2011 para artículos de uso prolongado. Prueba de migración de aceite de silicona: Reg. (EC) 1935/2004.

Prueba de migración de metales pesados: Reg. (EU) 10/2011 y Reg. (EU) 2016/1416. En las realizaciones a modo de ejemplo y en los ejemplos comparativos que siguen, "LLDPE" se refiere a un polietileno lineal de baja densidad que tiene un índice de fluidez de 2,7 g/10 min, una densidad de 0,918 g/cm³ y un punto de fusión de 121°C.

5 Ejemplo 1

La composición de acuerdo con la invención se preparó en forma de un lote maestro mezclando los siguientes componentes:

- 10 - 85% LLDPE;
- 5% agente compatibilizante: LLDPE funcionalizado con anhídrido maleico (Auserpolymers Srl) con un índice de fluidez de 1-3 g/10 min, una densidad de 0,910-0,930 g/cm³ y un grado de funcionalización de 0,560,2;
- 10% en peso de TiO₂ con un tamaño de partícula primario de 25 µm (Aeroxide® P25 - Aerosil);
- aceite de silicona al 0,2% con las siguientes propiedades fisicoquímicas:
- 15 - densidad 0,900 g/cm³;
- viscosidad rotacional 359 cP;
- temperatura de fusión: -44,95°C y -35,48°C.

20 Se mezclaron los componentes enumerados anteriormente y se extruyeron como pellets en una extrusora de doble husillo con 5 puntos de control de temperatura, operada a temperaturas de 180°, 200°, 220° y 220° a lo largo del husillo de extrusión y a 8-20 rpm. El lote maestro obtenido era de color blanco opaco.

Ejemplo 2 - comparativo

25 En condiciones análogas a las ilustradas en el ejemplo 1, se produjo una composición que contenía los mismos porcentajes en peso de dióxido de titanio y agente compatibilizante que en el ejemplo 1, pero sin aceite de silicona. El lote maestro obtenido mostró un color amarillo rosado.

Ejemplo 3

30 Se preparó una película antimicrobiana transparente de tres capas con una configuración A/B/C, con un espesor total de 23,5 µm por extrusión utilizando el lote maestro del Ejemplo 1 (temperatura de entrada 200 °C - temperatura de salida 265 °C).

- 35 - capa A: mezcla que contenía 50% de lote maestro preparado en el ejemplo 1 y 50% de LLDPE utilizado en el ejemplo 1 para la preparación del lote maestro. Espesor de la capa A = 4,7 µm;
- capa B: LLDPE. Espesor de la capa B = 14,1 µm;
- Capa C: LLDPE con pequeños porcentajes de aditivo para impartir propiedades adhesivas a la capa. Espesor de la capa C = 4,7 µm.

40 Ejemplo 4 (comparación)

En el ejemplo comparativo 4, se preparó una película de tres capas, análoga a la preparada en el ejemplo 3, utilizando una mezcla que contenía 50% del lote maestro preparado en el ejemplo 2 (sin aceite de silicona) y 50% de LLDPE para la capa A. Las características restantes de la película se mantuvieron sin cambios con respecto al ejemplo 3. La película exhibió un color ámbar claro. La figura 1 muestra los espectros de FT-IR de las películas del ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 4, así como el espectro del dióxido de titanio. A modo de comparación adicional, también se muestra el espectro de una película de tres capas con una estructura A/B/C (Ref.); difiere de la película del ejemplo 3 en que no contiene, en la capa A, nanopartículas de TiO₂ y aceite de silicona. La capa exterior A es un LLDPE con la adición de LLDPE funcionalizado con anhídrido maleico, mientras que las otras dos capas son LLDPE (capa B) y LLDPE con un aditivo para impartir una característica adhesiva (capa C). El pico a 725 cm⁻¹ debe atribuirse al LLDPE y, como se desprende de la comparación de los distintos espectros, no se ve afectado por la presencia de dióxido de titanio. En la zona entre 700 y 500 cm⁻¹, donde el TiO₂ muestra una banda de absorbancia fuerte; se observa un aumento en la intensidad de la absorbancia en la muestra del ejemplo 3 en comparación con el LLDPE. La muestra del ejemplo comparativo 4 muestra, por el contrario, una menor absorbancia en la misma región del espectro, comparable a la del LLDPE.

Ejemplo 5 y Ejemplo 6 (comparación)

60 Se realizaron análisis microbiológicos en las muestras preparadas en el ejemplo 3 y en el ejemplo comparativo 4 irradiando las muestras de prueba de película con luz UV, con una irradiación de 0,021 miliW/cm² de acuerdo con la norma ISO 27447:2009.

En la tabla 1 se muestran los resultados de los análisis microbiológicos realizados utilizando *Staphylococcus aureus* como cepa bacteriana, expresados en UFC por cada 25cm², medidos en tiempo t = 0 y después de 24 horas, y como porcentaje de reducción.

Tabla 1

	Película	UFC/25cm ² en t = 0	UFC/25cm ² en t = 24h	Reducción (%)
Ejemplo 5	Ej.3 502023/5_SIL	24,400	15,200	75,5
Ejemplo 6 (comparación)	Ej.4 cf 502023/5_no_SIL	24.400	11,600	52,5

5 Ejemplos 7-12

Se preparó un lote maestro utilizando los mismos componentes y las mismas condiciones de extrusión que en el ejemplo 1, con la siguiente composición:

- 85% de LLDPE;
- 5% de agente compatibilizante;
- 10% en peso de TiO₂;
- 0,4% de aceite de silicona.

15 Se utilizó el lote maestro en la preparación para la extrusión (temperatura de entrada 200°C - temperatura de salida 265°C) de las películas antimicrobianas transparentes de tres capas con configuración A/B/C, y cuyas características se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Tabla 2								
		CAPA A(*)		CAPA B		CAPA C		
	espesor total (mm)	comp. (%)	espesor (mm)	comp. (%)	espesor (mm)	comp. (%)	espesor (mm)	
Ejemplo 7 (502020)	20	50	4,0	LLDPE 100%	12,0	LLDPE 100%(**)	4,0	
Ejemplo 8 (501520)	20	50	3,0		14,0		3,0	
Ejemplo (501523/5)	923,5	50	3,5		16,5		3,5	
Ejemplo (502023/5)	1023,5	50	4,7		14,1		4,7	
Ejemplo (251523/5)	1123,5	25	3,5		16,5		3,5	
Ejemplo (252023/5)	1223,5	25	4,7		14,1		4,7	
(*) La capa A se obtuvo mezclando bajo extrusión la cantidad especificada de lote maestro con LLDPE. (**) la capa C contiene pequeños porcentajes de aditivo para impartir propiedades adhesivas a la capa.								

20 La Figura 2 muestra los espectros de FT-IR de la película de los ejemplos 7-12, y, a modo de comparación, el espectro del dióxido de titanio y el espectro de una película monocapa con un espesor de 23,5 µm hecha de LLDPE (Ref.). La absorbancia en la región de 800-450 cm⁻¹ del espectro es proporcional a la cantidad de dióxido de titanio presente en la capa A: de hecho, la banda ancha de absorbancia es menos intensa para las muestras que contienen 25% de lote maestro y aumenta la intensidad en las muestras en las que la concentración de lote maestro es del 50%.

25 Los análisis microbiológicos realizados irradiando las muestras de película producidas en los ejemplos 7-12 con luz UV e irradiación de 0,021 miliW/cm² dieron un resultado sustancialmente negativo, mostrando una reducción muy baja o incluso nula en el recuento bacteriano.

30 Las muestras producidas en los ejemplos 10 y 12 se sometieron a otra prueba para evaluar la actividad antibacteriana después de haber irradiado las muestras con una lámpara fluorescente (luz visible), con una irradiación de 0,014 miliW/cm².

En la tabla 3 se muestran los resultados de los análisis microbiológicos realizados utilizando *Staphylococcus aureus* como cepa bacteriana, expresados en UFC por cada 25cm², medidos en tiempo t = 0 y después de 24 horas, y como porcentaje de reducción.

Tabla 3

	UFC/25cm ² en t = 0	UFC/25cm ² en t = 24h	Reducción (%)
Ejemplo 10 (502023/5)	24,000	2,200	91,0
Ejemplo 12 (252023/5)	24,000	3,100	87,0

5

Ejemplo 13

La película polimérica antimicrobiana del ejemplo 3 se sometió a una prueba de lixiviación de acuerdo con los métodos descritos anteriormente. La tabla 4 muestra las condiciones de prueba y los resultados obtenidos. Todas las pruebas se realizaron manteniendo la película polimérica antimicrobiana en contacto con el líquido simulador durante 10 días a una temperatura de 40°C.

10

Tabla 4

	Parámetros	Resultado	U.M.
Migración total	Simulante	Etanol 10%	mg/dm ³
	Cantidad	< 1	
	Simulante	Ácido acético 3%	mg/dm ³
	Cantidad	< 1	
	Simulante	Etanol 95%	mg/dm ³
	Cantidad	<1	
Metales pesados	Simulante	Ácido acético 3%	mg/Kg
	Bario	< 0,1	
	Cobalto	<0,04	
	Cobre	< 1	
	Hierro	< 5	
	Manganeso	< 0,1	
	Zinc	< 2,5	
	Litio	< 0,1	
Anhídrido maleico	Simulante	Etanol 10%	mg/Kg
	Resultado	< 1	
Titanio		Ácido acético 3%	mg/Kg
	Simulante	< 1	
	Resultado		mg/Kg
	Simulante	Etanol 95%	
Aceite de silicona	Simulante	Ácido acético 3%	mg/Kg
	Resultado	< 1	

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende al menos un polímero termoplástico, dióxido de titanio y al menos un aceite de silicona que tiene las características siguientes:
 - densidad comprendida en el rango de 0,800-0,960 g/cm³; y
 - viscosidad rotacional comprendida en el rango de 280-460 cP; y
 - exhibe al menos una forma cristalina que tiene una temperatura de fusión comprendida entre -55° y -25°C.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde:
 - la densidad está comprendida en el rango de 0,850-0,950 g/cm³;
 - la viscosidad rotacional está comprendida en el rango de 320 - 400 cP; - la temperatura de fusión está comprendida entre -50° y -30°C.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el al menos un polímero termoplástico es seleccionado entre polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, ácido poliláctico, poliamidas y sus mezclas.
4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende 60,0-98,0% en peso de al menos un polímero termoplástico.
5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende 1-20% en peso de dióxido de titanio.
6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde las partículas primarias de dióxido de titanio tienen un diámetro inferior a 1,0 µm.
7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende 0,01-1,5% en peso de aceite de silicona.
8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende además 1-15% en peso de al menos un agente compatibilizante seleccionado entre poliolefinas funcionalizadas con anhídrido maleico, poliolefinas funcionalizadas con anhídrido maleico y al menos un éster de anhídrido maleico de alto punto de ebullición, copolímeros acrílicos, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y sus mezclas.
9. Uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 para la producción de artículos antimicrobianos hechos de material plástico, obtenidos por moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformado, moldeo por soplado y moldeo por soplado y estiramiento.
10. Un artículo antimicrobiano hecho de material plástico que comprende la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde dicho artículo se obtiene mediante moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformado, moldeo por soplado y moldeo por soplado y estiramiento.
11. El artículo antimicrobiano de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho artículo es una película polimérica antimicrobiana.
12. El artículo antimicrobiano de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende al menos una capa (i) que comprende la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 y al menos una capa (ii) que comprende un polímero termoplástico unido a dicha capa (i).
13. El artículo antimicrobiano de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la capa (i) comprende:
 - (a) 15-70% en peso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8; y
 - (b) 30-85% en peso de al menos un polímero termoplástico seleccionado entre polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, ácido poliláctico, poliamidas y sus mezclas.
14. El artículo antimicrobiano de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, que tiene una estructura A/B/C, en donde la capa (i) que comprende la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 es seleccionada independientemente entre la capa A, la capa B y la capa C.
15. Uso del artículo antimicrobiano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-14, como material de envasado de alimentos.

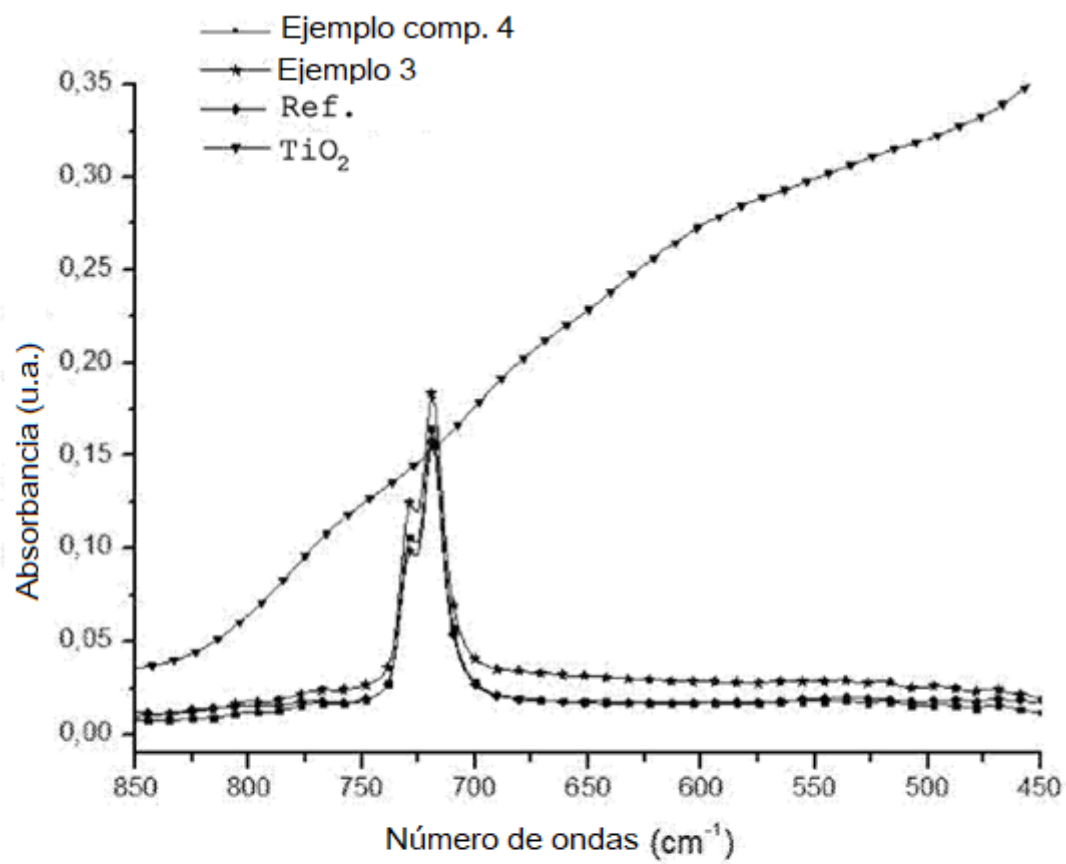


FIG.1

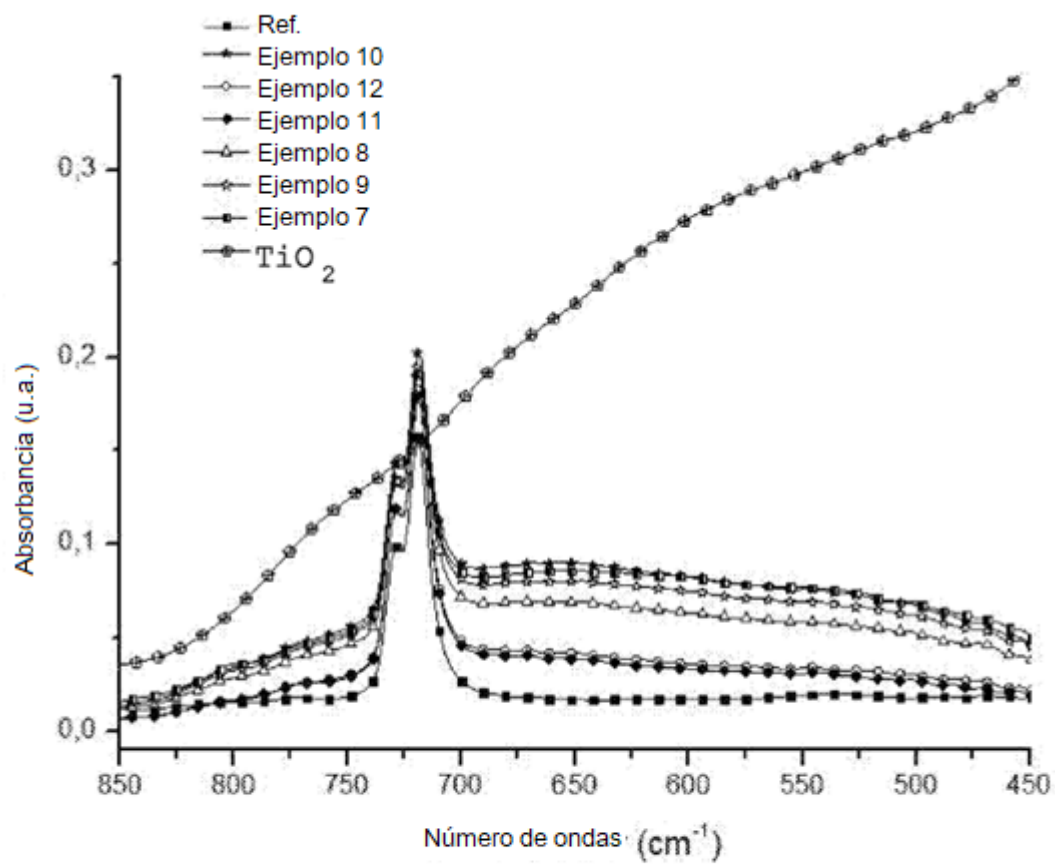


FIG. 2